

(1) PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-003213

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

C01B 33/18
C08K 3/36
C08L101/00
G03G 5/05
G03G 5/147
G03G 9/08

(21)Application number : 2000-184160

(71)Applicant : NIPPON AEROSIL CO LTD

(22)Date of filing : 20.06.2000

(72)Inventor : SHIBAZAKI TAKEYOSHI
HONDA KAZUYOSHI

(54) AMORPHOUS FINE SILICA PARTICLE, ITS PRODUCTION METHOD AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fine silica particle suitable as the filling material of a resin for semiconductor, and provide its production method.

SOLUTION: In the method for producing an amorphous fine silica particle by introducing a gaseous silicone compound into a flame and hydrolyzing it, the flame temperature is made to be above the melting point of silica, a silica concentration in the flame is heightened, and a generated silica particle is stayed in the flame to be grown to obtain the amorphous silica particle having a mean particle diameter of 0.1-1.0 μm and a specific surface area of 5-30 m^2/g .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS [JP,2002-003213,A]

[Claim(s)]

[Claim 1] In the method of manufacturing an amorphous-silica particle by leading a gas-like silicon compound into a flame and understanding it an added water part Beyond the melting point of a silica and silica concentration in a flame are made or more [0.25kg /Nm] into three for a flame temperature. The manufacture method of the amorphous detailed silica particle which is made to carry out short-time stay of the generated silica particle under the elevated temperature beyond the melting point of a silica, and is characterized by obtaining 0.1-0.7 micrometers (median size) of mean particle diameters, and the amorphous-silica particle of specific-surface-area of 5-30m²/g.

[Claim 2] The manufacture method of a claim 1 that 0.25-1.0kg (v) /of silica concentration in a flame is [Nm] 3.

[Claim 3] The manufacture method of claims 1 or 2 that the residence time in the flame of a silica particle (t) is 0.02 - 0.30 seconds.

[Claim 4] The manufacture method of the claims 1, 2, or 3 which control respectively the residence time (t) in the specific surface area (S) of a silica particle, a median size (r), the silica concentration in a flame (v), and the flame of a silica particle according to the following formula [I] or [II].

$S = 3.52 (v \cdot t) \cdot 0.4 \dots [I]$ $r = 1.07 (v \cdot t) \cdot 0.4 \dots [II]$ [Claim 5] The amorphous detailed silica particle characterized by being 0.1-0.7 micrometer [of mean particle diameters] (median size), and specific-surface-area 5-30m²/g, and the coefficient of dispersion (z) expressed with the following formula [III] being 40 or less.

$z = Y/2X \dots [III]$ (X is a median size and Y is a size range from 10% attainment particle size of accumulation to 90% attainment particle size of accumulation)

[Claim 6] The amorphous detailed silica particle of a claim 5 used as a filler of semiconductor resin-seal material.

[Claim 7] The amorphous detailed silica particle of a claim 5 used as a filler for anti blocking of plastic film or a sheet.

[Claim 8] The amorphous detailed silica particle of a claim 5 used as an external additive for toners.

[Claim 9] The amorphous detailed silica particle of a claim 5 used for the surface-protection layer or charge transporting bed of an electrophotography photo conductor.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-3213

(P2002-3213A)

(43) 公開日 平成14年1月9日 (2002.1.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 1 B 33/18		C 0 1 B 33/18	Z 2 H 0 0 5
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	2 H 0 6 8
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 G 0 7 2
G 0 3 G 5/05	1 0 3	G 0 3 G 5/05	1 0 3 A 4 J 0 0 2
5/147	5 0 3	5/147	5 0 3
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-184160 (P2000-184160)

(22) 出願日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(71) 出願人 390018740

日本アエロシル株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目3番1号

(72) 発明者 柴崎 武義

三重県四日市市三田町3番地 日本アエロ

シル株式会社四日市工場内

(72) 発明者 本多 一義

三重県四日市市三田町3番地 日本アエロ

シル株式会社四日市工場内

(74) 代理人 100088719

弁理士 千葉 博史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非晶質微細シリカ粒子とその製造方法および用途

(57) 【要約】

【課題】 半導体用樹脂の充填材料として好適な微細シリカ粒子とその製造方法の提供

【解決手段】 ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水分解することにより非晶質シリカ微粒子を製造する方法において、火炎温度をシリカの融点以上とし、火炎中のシリカ濃度を高め、生成したシリカ粒子をこの火炎中に滞留させて成長させ、平均粒径0.1~1.0 μm および比表面積5~30 m^2/g の非晶質シリカ粒子を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水分解することにより非晶質シリカ微粒子を製造する方法において、火炎温度をシリカの融点以上および火炎中のシリカ濃度を 0.25 kg/Nm^3 以上とし、生成したシリカ粒子をシリカの融点以上の高温下に短時間滞留させ、平均粒径(メジアン径) $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ および比表面積 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の非晶質シリカ粒子を得ることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子の製造方法。

【請求項2】 火炎中のシリカ濃度(v)が $0.25 \sim 1.0 \text{ kg/Nm}^3$ である請求項1の製造方法。

【請求項3】 シリカ粒子の火炎中の滞留時間(t)が $0.02 \sim 0.30$ 秒である請求項1または2の製造方法。

【請求項4】 シリカ粒子の比表面積(S)、メジアン径(r)、火炎中のシリカ濃度(v)、シリカ粒子の火炎中の滞留時間(t)を、おのおの次式(I)または(II)に従って制御する請求項1、2または3の製造方法。

$$S = 3.52 (v \cdot t)^{-0.4} \quad \dots\dots\text{(I)}$$

$$r = 1.07 (v \cdot t)^{0.4} \quad \dots\dots\text{(II)}$$

【請求項5】 平均粒径(メジアン径) $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ および比表面積 $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であって、次式(III)で表される分散係数(z)が40以下であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子。

$$z = Y/2X \quad \dots\dots\text{(III)}$$

(X はメジアン径、 Y は累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲)

【請求項6】 半導体樹脂封止材の充填材として用いられる請求項5の非晶質微細シリカ粒子。

【請求項7】 プラスチックフィルムないしシートのアнтиブロッキング用フィラーとして用いられる請求項5の非晶質微細シリカ粒子。

【請求項8】 トナー用外添剤として用いられる請求項5の非晶質微細シリカ粒子。

【請求項9】 電子写真感光体の表面保護層もしくは電荷輸送層に用いられる請求項5の非晶質微細シリカ粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体封止材の充填材、プラスチックフィルムやシートのアнтиブロッキング用フィラー、あるいは電子写真方式を用いた複写機、プリンター、ファクシミリ、製版システムなどにおける電子写真用トナーの外添剤や内添剤、また電子写真感光体の表面保護層や電荷輸送層の材料として好適な非晶質球状シリカ微粒子とその製造方法に関する。

【0002】半導体樹脂封止材にはその流動性や耐バリ性を改善するためにシリカ微粉体が充填剤として添加されるが、本発明はこの充填剤として好適な非晶質球状シリカ微粒子とその製造方法に関する。また、プラスチッ

クフィルムやシートにフィラーを添加してフィルム表面に微細な凹凸を形成し、接触面積を減少させてブロッキングを防止することが知られているが、本発明の非晶質微細シリカ粒子はこのフィラーとしても好適である。さらに、電子写真用トナーの流動性や耐熱性および長期保存性を改善し、さらに帯電性やクリーニング特性、キャリアや感光体表面での付着性、現像材劣化挙動などを制御する目的で外添剤が用いられ、また電子写真用トナーの耐久性を改善し、また電気的あるいは機械的な負荷がかかる電子写真感光体の表面保護層の耐久性を高めるために内添剤が用いられるが、本発明はこのような外添剤および内添剤としても広く用いることができる非晶質微細シリカ粒子とその製造方法に関する。

【0003】

【従来技術】半導体用樹脂充填材として用いるシリカフィラーはできるだけ高純度であってその形状が真球に近く、適切な粒度分布を有するものが良く、さらに高充填および高流動性であるためにはそのシリカ粒子間の微細空間にも充填でき、かつ粒子間の滑りも向上できるものが有効であり、このため、概ね平均粒径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ およびBET比表面積(以下、単に比表面積と云う) $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の粒子が使用されている。また、現在、電子写真用トナーの外添剤として流動性改善、帯電制御の目的で一般に平均粒径 $0.006 \sim 0.040 \mu\text{m}$ のシリカ粒子やチタニア粒子等が用いられており、内添剤として平均粒径 $0.005 \sim 0.040 \mu\text{m}$ のシリカ粒子が用いられているが、高速化、高画像化および現像材劣化挙動等の制御などに対応できるシャープな粒度分布を持った微細シリカ粒子が求められている。また、電子写真感光体の表面保護層や電荷輸送層の耐久性を高めるために、平均粒径 $0.005 \sim 0.150 \mu\text{m}$ のシリカ粒子が用いられているが、珪酸ナトリウムを原料として製造される湿式シリカやシリカゲルはソーダ等のアルカリ金属の含有量が高い問題があり、これに代わる適切な粒度のアルカリ金属量の少ない微細シリカ粒子が求められている。

【0004】ところで、従来のゾル・ゲル法では $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を製造するのは困難であり、このような充填材料として好ましい粒度のシリカ微粒子を得るのは難しい。しかも、ゾル・ゲル法では $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を生成しても、その反応物を安定したシリカ粒子に焼成する際に粒子どうしの成長および焼結が生じ、この粒度のままで単分散可能なシリカ粒子を安定に得ることができない。また、焼成不十分なゾル・ゲル反応物微粒子はシラノール基や有機物が過度に残留しており、これを混練・充填したコンパウンドは射出成形・加工する際に気体が発生するなどの問題があり、半導体樹脂封止材用充填材には使用できない。

【0005】一方、二酸化チタン粒子については、四塩化チタンを原料として用い、高温下でこれを酸素ガスで直接酸化することによって $0.1 \mu\text{m}$ 以上の結晶性粒子を

製造する方法が知られているが、シリカの直接酸化反応は二酸化チタンよりも高温下で行う必要があり、しかも融点(1730℃)と沸点(2230℃)が近いために粒子の成長が十分ではなく0.1μm以下の超微粒子になりやすい。しかも生産性も低い。従って、この方法によっても充填材料として好ましい粒度のシリカ粒子を得るのが難しい。

【0006】また、酸素含有雰囲気中で金属珪素粉末に着火し、火炎を形成して連続的に酸化燃焼させる方法は、製造されるシリカ粉末の純度が低いと云う問題がある。半導体封止樹脂に用いるシリカ微粉末は高純度のものが求められ、特に、放射線エラーを生じないようにウラン含有量が可能な限り少ないものが必要とされる。ところが、金属珪素の精製は困難であり、これを原料とする酸化燃焼法では高純度のシリカ微粉末を低コストで製造することができない。

【0007】

【発明が解決しようとする手段】本発明は、従来の製造方法における上記問題を解決したものであり、形状が真球に近く、適度が粒度分布を有する高純度の非晶質微細シリカ粒子を低コストで製造する方法を提供するものであり、また、そのシリカ微粒子に関するものである。

【0008】

【課題を解決する手段】すなわち、本発明は(1)ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水分解することにより非晶質シリカ微粒子を製造する方法において、火炎温度をシリカの融点以上および火炎中のシリカ濃度を0.25kg/Nm³以上とし、生成したシリカ粒子をシリカの融点以上の高温下に短時間滞留させ、平均粒径(メジアン径)0.1~0.7μmおよび比表面積5~30m²/gの非晶質シリカ粒子を得ることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子の製造方法に関する。

【0009】本発明の製造方法は以下の態様を含む。

(2) 火炎中のシリカ濃度(v)が0.25~1.0kg/Nm³である上記(1)の製造方法。

(3) シリカ粒子の火炎中の滞留時間(t)が0.02~0.30秒である上記(1)または(2)の製造方法。

(4) シリカ粒子の比表面積(S)、メジアン径(r)、火炎中のシリカ濃度(v)、シリカ粒子の火炎中の滞留時間(t)を、おのおの次式[I]または[II]に従って制御する上記(1)、(2)または(3)の製造方法。

$$S = 3.52 (v \cdot t)^{-0.4} \quad \dots\dots [I]$$

$$r = 1.07 (v \cdot t)^{0.4} \quad \dots\dots [II]$$

【0010】また、本発明は(5)平均粒径(メジアン径)0.1~0.7μmおよび比表面積5~30m²/gであって、次式[III]で表される分散係数(z)が40以下であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子に関する。

$$z = Y/2X \quad \dots\dots [III]$$

(Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲)

【0011】本発明の非晶質微細シリカ粒子は、(6)

半導体樹脂封止材の充填材として用いられる上記(5)の非晶質微細シリカ粒子、(7)プラスチックフィルムないしシートのアンチブロッキング用フィラーとして用いられる上記(5)の非晶質微細シリカ粒子、(8)トナー用外添剤として用いられる上記(5)の非晶質微細シリカ粒子、(9)電子写真感光体の表面保護層もしくは電荷輸送層に用いられる上記(5)の非晶質微細シリカ粒子を含む。

【0012】本発明の非晶質微細シリカ粒子は、半導体封止用樹脂の充填材、プラスチックフィルム等のアンチブロッキング用フィラー、あるいは電子写真トナーや感光体などの電子写真材料の外添剤ないし内添剤として好適な粒度分布を有しており、これらの充填材料として優れた効果を発揮する。また、本発明の製造方法によればこの非晶質微細シリカ粒子を容易に製造することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施形態に基づいて詳細に説明する。

(I)製造方法

本発明の製造方法は、ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水分解することにより非晶質シリカ微粒子を製造する方法において、火炎温度をシリカの融点以上および火炎中のシリカ濃度を0.25kg/Nm³以上とし、生成したシリカ粒子をシリカの融点以上の高温下に短時間滞留させ、平均粒径(メジアン径)0.1~0.7μmおよび比表面積5~30m²/gの非晶質シリカ粒子を得ることを特徴とする方法である。

【0014】本発明の製造方法は火炎加水分解法に基づいており、珪素化合物の原料ガスを火炎中に導いて加水分解することによりシリカ粒子を製造する。原料の珪素化合物としては、四塩化珪素、トリクロロシラン、ジクロロシラン、メチルトリクロロシラン等のガス状で酸水素炎中に導入され、高温下で加水分解反応を生じるものが用いられる。これらの四塩化珪素等のガス状珪素化合物は蒸留精製が容易であり、原料中の不純物を容易に除去できるので高純度のシリカ粒子を製造することができる。

【0015】可燃性ガスおよび支燃性ガスを用いて火炎を形成し、火炎温度をシリカの融点(1730℃)以上に高める。可燃性ガスとしては水素や水素含有ガス、水素生成ガスを使用することができる。支燃性ガスとしては酸素や酸素含有ガスを使用することができる。火炎温度がシリカの融点より低いと目的とする粒径のシリカ粒子を得るのが難しい。

【0016】これらの原料ガス(珪素化合物ガス)、可燃性ガス、支燃性ガスは燃焼バーナによって火炎を形成するが、本発明の火炎加水分解法では、生成したシリカ粒子がシリカ融点以上の高温下で滞留する時間を確保するため、燃焼バーナの外周部で可燃性ガスを燃焼させるこ

とによって輻射で失われる熱量を補うと良い。また、反応容器は火炎温度をシリカの融点以上に保持するために1000℃以上の高温に耐える構造とし、排気側には排風機等を設けて吸引し、容器内の圧力を大気圧基準で-200mmAgから-10mmAg程度の負圧に保つことが好ましい。

【0017】本発明の製造方法では、原料ガスの供給量等を制御して火炎中のシリカの濃度を0.25kg/Nm³以上、好ましくは0.25~1.0kg/Nm³程度に調整する。このシリカ濃度が0.25kg/Nm³より低いと十分に粒子が成長せず、所望の粒径のものが得られない。一方、シリカ濃度が1.0kg/Nm³を上回るとバーナにシリカが付着しやすくなり、また粒径の制御も難しい。

【0018】さらに、本発明の製造方法は、火炎加水分解によって生成したシリカ粒子を火炎中(シリカの融点以上の高温下)に短時間滞留させることによってシリカ粒子を成長させ、その粒径を制御する。この滞留時間は、0.02~0.30秒が適当である。滞留時間が0.02秒以下では粒子の成長が十分ではない。また、滞留時間が0.30秒より長いと生成したシリカ粒子どうしの融着が生じ、さらに反応容器内壁に対するシリカの付着も顕著になるので好ましくない。

【0019】なお、原料ガス、可燃性ガスおよび支燃性ガスに希釈用ガス(空気や窒素ガスなど)を導入して燃焼温度およびガス流速を調整することにより、シリカ粒子の粒径を制御することができる。希釈用ガスの供給量を増加して火炎温度を下げると共にガス流速を高めると、シリカの滞留時間が減少し、粒子の成長が制限されるので比較的粒径が小さく、従って、比表面積の大きなシリカ粒子となる。

【0020】具体的には、本発明の製造方法において製造するシリカ粒子の比表面積(S)、メジアン径(r)、火炎中のシリカ濃度(v)、シリカ粒子の火炎中の滞留時間(t)はおのおの次式[I]または[II]に従って制御される。

$$S = 3.52 (v \cdot t)^{-0.4} \quad \dots\dots [I]$$

$$r = 1.07 (v \cdot t)^{0.4} \quad \dots\dots [II]$$

本発明の製造方法によって得られる微細シリカ粒子の比表面積(S)とメジアン径(r)は、図2および図3のグラフに示すように、それぞれ火炎中のシリカ濃度(v)と滞留時間(t)の積に対して、上記[I][II]式で表される対数曲線に示す関係を有することが見出される。従って、このシリカ濃度と滞留時間を因子としてシリカ粒子の比表面積(S)やメジアン径(r)を制御することができる。また目的の比表面積やメジアン径に応じて火炎中のシリカ濃度や滞留時間を制御する。

【0021】反応容器から取り出したシリカ粒子は、焼結や融着、再結晶、あるいは表面変化などが生じないように急速に冷却し、水または他の凝縮しやすい反応物の露点以上の温度にして分離、回収する。この

回収装置は集塵機、サイクロン、バグフィルターなどを用いることができる。回収したシリカ粒子には燃焼ガス中に含まれる塩化水素などのハロゲン、ハロゲン化合物、窒素酸化物などが吸着しているのでこれらを除去するのが好ましい。シリカ粒子に吸着しているこれらの揮発性の陰イオン性不純物は電気炉、流動層、ロータリーキルン等での加熱処理により除去ないし低減することができる。この加熱処理は連続処理ないしバッチ処理の何れでも良い。加熱処理は高温で処理時間が長いほどその除去・低減効果が高いが、800℃以上の高温ではシリカ粒子の凝集ないし融着等を生じる懸念があるのでこの温度以下が適当である。半導体材料として用いるには可能な限り不純物の少ない高純度のシリカが求められるが、このような吸着不純物を除去することによって半導体材料用として好適なシリカ粒子を得ることができる。

【0022】(I)微細シリカ粒子

上記製造方法によれば、平均粒径(メジアン径)0.1~0.7μmおよび比表面積5~30m²/gであって、次式[III]で表される分散係数(z)が40%以下の非晶質微細シリカ粒子を得ることができる。

$$z = Y/2X \quad \dots\dots [III]$$

ここで、Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲である。式[III]から明らかなように、分散係数zは上記シリカ粒子のメジアン径を中心とする分布状態を示し、この値が小さいものほどメジアン径付近に粒度分布が集中している。なお、累積10%未満の粒径範囲、および累積90%を上回る粒径範囲は何れも分布の誤差が大きくなるので、累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲Yを基準とする。

【0023】なお、本発明のシリカ粒子に類似する既存のシリカ粒子の分散係数(z)は概ね43%以上であり本発明よりも分布が広い。従って、粒子間の滑り性を付与する場合に比較的多くの添加量を必要とする。一方、本発明の微細シリカ粒子はその分布がメジアン径付近に集中しており、従来品よりも格段に粒度が均一であるので、粒子間の滑り性を付与する場合に比較的少量の添加で効果が得られる利点がある。

【0024】また、本発明の微細シリカ粒子は容易に単分散可能な粒子である。このように本発明の微細シリカ粒子はメジアン径が従来のシリカ粒子より小さく、しかもメジアン径付近に粒度分布が集中しており、粒径が格段に均一であるので、半導体用の樹脂コンパウンドの流動性や耐バリ性等を改善するために用いられるシリカフィラーとして好適である。因みに、粒径が上記範囲より小さく比表面積が大きいものはコンパウンドの流動性が低下し、一方、上記範囲より粒径が大きく比表面積の小さいものは耐バリ性が低下する。

【0025】さらに、本発明のシリカ微粒子はほぼ完全な非晶質粒子であり、真球に近い粒子形状を有してい

る。従って、半導体用樹脂コンパウンドの充填材料として優れた効果を発揮する。なお、図1に対比して示すように、充填材料等として市販されている従来のシリカ粒子は、その粒度分布のピークが本発明のシリカ粒子よりも1 μm 側に片寄り、本発明のシリカ粒子よりも粒径が大きい。

【0026】本発明の微細シリカ粒子はプラスチックフィルムないしシートのアンチブロッキング用フィラーとしても好適である。アンチブロッキング用フィラーはフィルムやシートの表面に微細な凹凸を形成することによってブロッキングを防止する目的で使用され、耐摩耗ないし耐スクラッチ用フィラーよりは粒径が大きく、かつ粒径1 μm 以下の粒度分布がシャープな粒子が求められる。また、アンチブロッキング用フィラーはプラスチックフィルムないしシートから離脱しない化学的に安定なものが必要とされ、かつ製造時ないし成形加工時に気体を発生させることがなく、樹脂との親和性の高いものが求められる。本発明の微細シリカ粒子はこのアンチブロッキング用フィラーとして好適である。

【0027】本発明の微細シリカ粒子は以上のように比表面積ないしメジアン径が制御されており、かつ高純度であるので、電子写真用トナーの外添剤や内添剤としても好適である。

【0028】本発明のシリカ粒子はガス状の珪素化合物(四塩化珪素ガス等)を原料に用いるので蒸留によって不純物を除去するのが容易であり、ウラン含有量などが少ない高純度のシリカ粒子を得ることができる。具体的には、ウラン含有量0.5ppb以下、アルミニウムおよび鉄の含有量が各々500ppm以下、カルシウム含有量50ppm以下、ナトリウム、マンガ、クロムおよびリンの含有量が各々10ppm以下のシリカ微粒子を得ることができる。また、火炎加水分解によって製造したシリカ微粒子を回収する際の加熱処理によって吸着不純物が除去・低減されるので高純度のシリカ微粒子が得られる。半導

体メモリーは、その材料に含まれる α 線によるソフトウェアを防止するためウラン含有量が可能な限り少ないものが求められる。従って、本発明の高純度シリカ微粒子はこの点からも好ましい。

【0029】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に示す。

【0030】〔実施例1〕図1に示すように、原料の珪素化合物の気化して供給するための蒸発器1、原料の珪素化合物ガスを供給する供給管2、可燃性ガスを供給する供給管3、支燃性ガスを供給する供給管4、これらの供給管2〜4に接続したバーナー5、火炎加水分解反応を行う反応器6、反応容器6の下流に連結された冷却管7、製造されたシリカ粉末を回収する回収装置8、さらに下流に排ガス処理装置9、排風機10からなる製造装置を用い、以下のようにして非晶質微細シリカ粒子を製造した。なお、反応容器6の内壁は1000℃以上の高温に耐えるようにアルミナ煉瓦で内張りして用いた。

製造工程

支燃性ガス供給管を開いて酸素ガスをバーナーに供給し、着火用バーナー(図示省略)に点火した後、可燃性ガス供給管を開いて水素ガスをバーナーに供給して火炎を形成し、これに四塩化珪素を蒸発器1にてガス化して供給し、表2に示す条件下で火炎加水分解反応を行わせ、生成したシリカ粉末を回収装置8のバグフィルターで回収した。粉末回収後の排ガスは排ガス処理装置9で処理し、排風機10を通じて排気した。原料の四塩化珪素ガス量、水素ガスおよび酸素ガスの量、火炎中のシリカ濃度と滞留時間、生成したシリカ粒子の粒度および分布係数を表1にまとめて示した。なお、既存品のシリカ粒子の値を対比して示した。また、実施例No.1〜6、および既存品の粒度分布を図2に示した。

【0031】

【表1】

No.	1	2	3	4	5	6	既存品
製造条件							
四塩化珪素(kg/hr)	200	125	100	100	150	150	
水素ガス(Nm ³ /hr)	60	50	60	60	60	45	
酸素ガス(Nm ³ /hr)	60	28	33	33	33	25	
シリカ濃度(kg/Nm ³)	0.50	0.53	0.41	0.41	0.53	0.63	
滞留時間(sec)	0.012	0.030	0.042	0.078	0.071	0.083	
生成したシリカ粒子							
比表面積(m ² /g)	30.0	19.1	17.7	15.3	13.2	10.7	5.5
メジアン径(μm)	0.195	0.220	0.240	0.299	0.348	0.370	0.65
10%到達粒径(μm)	0.116	0.126	0.132	0.182	0.227	0.244	0.988
90%到達粒径(μm)	0.250	0.280	0.285	0.386	0.454	0.498	0.389
Y：粒径範囲(μm)	0.134	0.154	0.153	0.204	0.227	0.254	0.599
z：Y/2 X(%)	34.4	35.0	31.9	34.1	32.6	34.3	46.1

(注) 10%到達粒径および90%到達粒径は何れも累積到達粒径、Xはメジアン径

Yは累積10%到達粒径(A)から累積90%到達粒径(B)までの粒径範囲: Y=B-A

zは分散係数、シリカ濃度は火炎中の濃度

【0032】表1および図2に示すように、No. 1～6のシリカ粒子は比表面積13.2～30.0m²/g、平均粒径(メジアン径)0.195～0.37μm、分布係数31～35%であり、何れも本発明の範囲に含まれる。一方、既存品のシリカ粒子は比表面積とメジアン径が本発明の範囲に含まれるものの分散係数は本発明のシリカ粒子よりも大きく、粒度分布のピークが本発明のシリカ粒子より大きい。

【0033】No. 1～6のシリカ粒子について、火炎中のシリカ濃度(v)と滞留時間(t)の積に対する比表面積(S)とメジアン径(r)の関係を図3および図4に示した。この結果から、火炎中のシリカ濃度(v)と滞留時間(t)の積は比表面積(S)とメジアン径(r)に対して次式[I][II]の関係にあることが見出された。

$$S = 3.52 (v \cdot t)^{-0.4} \quad \dots\dots [I]$$

$$r = 1.07 (v \cdot t)^{0.4} \quad \dots\dots [II]$$

【0034】〔実施例2〕ビフェニル型エポキシ樹脂にフェノールノボラック型硬化剤を添加した表2に示す組

成の樹脂分に、標準フィラーに実施例1のシリカ粉末(N o.1～6)を加えたフィラーを配合して試験用コンパウンドを調製した。このコンパウンドを加熱したミキシングロールミル(2本ロール)で5分間混練し、そのスパイラルフローとバリ長さを測定した。この結果を表3に示した。なお、シリカフィラーは標準フィラーに対して全フィラー中での重量比が5%、1.0%となるように調合し、コンパウンド中のシリカフィラー充填率を88.0重量%とした。標準フィラーは平均粒径22.4μm、比表面積2.3m²/gの球状シリカ粒子を使用した。測定は各試料を射出試験機にて加熱温度180℃、射出圧力70kg/cm²G、100秒間で各測定用金型に射出し、スパイラルフローおよびバリの長さを測定した。比較基準との対比から明らかなように、本発明のシリカ粒子を添加したものは何れもスパイラルフローおよびバリ長さが低減されており、この効果は概ね添加量に比例している。

【0035】

【表2】

成分〔使用品名〕	樹脂分 配合比率(wt%)	コンパウンド 配合比率(wt%)
エポキシ樹脂 (ビフェニル型) 〔油化シェルコ株式会社: YH 4000 H〕	53.7	6.45
硬化剤 (フェノールノボラック型) 〔日本化薬社: PN-80〕	31.4	3.77
隠燃剤 (Br-ビスフェノール A) 〔油化シェルコ株式会社: エピコート 5050〕	5.4	0.65
隠燃剤 (三酸化アンチモン)	5.4	0.65
隠型剤 (カルバマックス)	1.1	0.13
着色剤 (カーボンブラック)	1.6	0.19
シランカップリング剤 〔信越化学工業社: KBM 403〕	0.6	0.07
硬化促進剤 (トリフェニルフォスフィン)	0.8	0.09
シリカ粉末 (標準フィラー+試験品) 標準フィラー: 90～100% 微粒試験品: 0～10%		88.00
合計		100.00

【0036】

* * 【表3】

シリカ粒子	添加量(g)	スパイラルフロー(μm)	バリ長さ(mm)
No.1	2.5	27.0	8.1
	5.0	23.0	4.2
	10.0	19.0	1.9
No.2	2.5	25.5	5.8
	5.0	23.5	4.3
	10.0	23.0	2.2
No.3	2.5	29.5	6.1
	5.0	26.0	5.1
	10.0	23.5	1.9
No.4	2.5	32.5	6.1
	5.0	32.0	5.1
	10.0	27.0	3.2
No.5	2.5	33.5	7.3
	5.0	33.0	5.0
	10.0	28.0	3.2
No.6	2.5	35.5	5.9
	5.0	35.5	3.8
	10.0	35.5	4.2
基準	0.0	31.9	8.5

【0037】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、平均粒径(メジアン径)0.1~0.7 μmおよび比表面積が5~30 m²/gであって、分散係数(z)40%以下のシャープな粒度分布を有するシリカ微粒子を得ることができる。このシリカ微粒子は真球に近い粒子形状を有し、しかも粒径が格段に均一である。従って、半導体用の樹脂充填材料やプラスチックフィルムないしシートのアンチブロッキング用フィラーとして好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の製造方法を実施する製造装置の構成

図

※

※【図2】 本発明のシリカ微粒子と既存品の粒度分布を示すグラフ

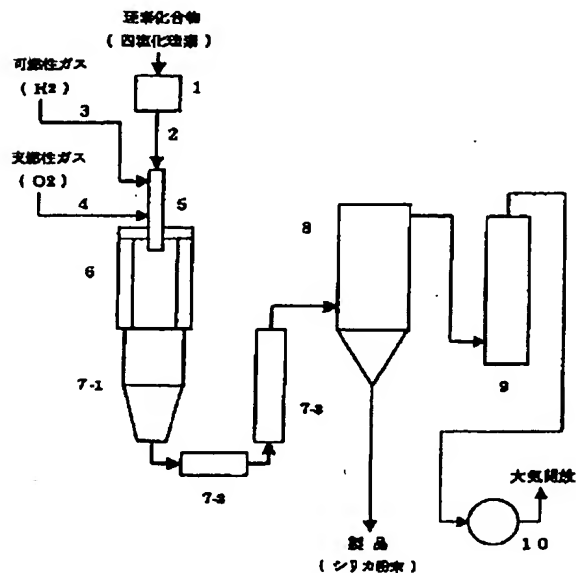
20 【図3】 本発明に係るシリカ粒子の比表面積の関係式を示すグラフ

【図4】 本発明に係るシリカ粒子のメジアン径の関係式を示すグラフ

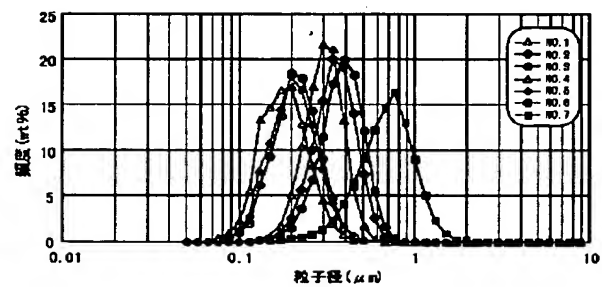
【符号の説明】

1-蒸発器、2-原料ガスの供給管、3-可燃性ガスの供給管、4-支燃性ガスの供給管、5-燃焼バーナー、6-反応容器、7-冷却管、8-回収装置、9-排ガス処理装置、10-排風機。

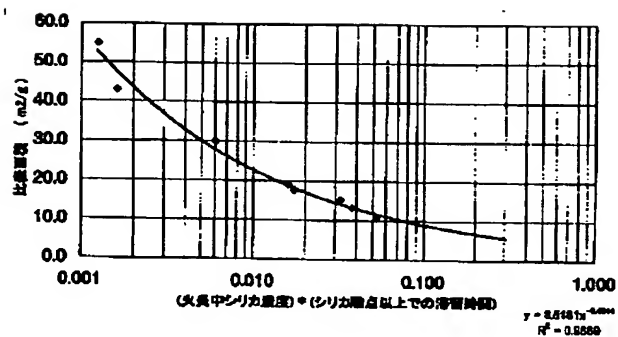
【図1】



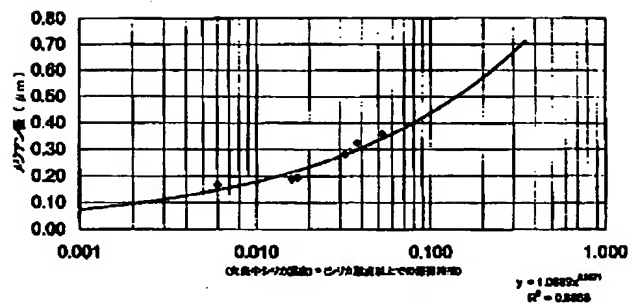
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 G 9/08

識別記号

3 7 5

F I

G 0 3 G 9/08

ターマコード (参考)

3 7 5

F ターム (参考) 2H005 AA08

2H068 AA04

4G072 AA25 BB05 BB13 GG01 GG03

HH07 MM01 MM38 RR05 TT01

TT02 TT05 UU01 UU07 UU25

UU30

4J002 AA001 CC042 CD041 DJ016

FD130 FD142 FD150 FD160